

электрохимической активности имеют катоды с 2 мас. % CuO при температуре припекания слоев 1000 °С. Добавки меди снижают поляризационное сопротивление электродов при высоких температурах (750 - 900 °С), вместе с тем при более низких температурах, где существенную роль играют обменные процессы на границе электрод – газовая фаза, поляризация увеличивается. Вместе с тем, ресурсные испытания в течение 300 часов продемонстрировали снижение поляризации образцов, содержащих медь и существенное ее увеличение, в 3-4 раза, для образцов без меди. Таким образом, введение незначительного количества активирующей добавки позволяет получить электроды с более высокими технологическими, электрическими характеристиками, устойчивыми во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Свердловской области (проекты №№13-03-96098 p_урал_a, 14-03-00414_a).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДЕНА (VI)

Котенёва Е.А., Астапова Д.В., Филиппова А.Д.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Актуальной проблемой современной химии твердого тела является формирование и обоснование фундаментальных представлений о межфазных процессах в твердофазных сложнооксидных материалах микро- и нанокompозитной морфологии, поскольку надежно установлено, что величина и характер проводимости композитов формируются именно в интерфейсной зоне.

В данной работе предполагалось получить принципиальные фундаментальные сведения о транспортных свойствах компонентов системы $\text{MeMoO}_4|\text{MoO}_3(\text{Me-Ca,Ba})$.

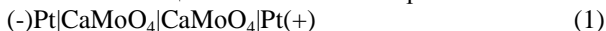
На первом этапе была изучена величина и характер общей проводимости MeMoO_4 и $\text{MoO}_3(\text{Me-Ca,Ba})$.

Общую проводимость определяли на RLC-метре P-5030 ($f = 1\text{kHz}$) и методом импедансометрии. Зависимость $\sigma(1/T)$ в интервале 450-780°С состоит из 2-х участков с энергией активации E_a 0,9 эВ ($T \leq 545^\circ\text{C}$) и 0,5 эВ ($T \geq 545^\circ\text{C}$) для CaMoO_4 , для BaMoO_4 E_a равна 0,62 эВ в исследуемом интервале температур, для MoO_3 E_a равна 0,92 эВ в интервале 440-600°С.

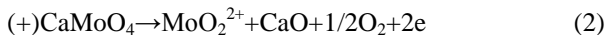
Далее было изучено поведение CaMoO_4 и MoO_3 в широком диапазоне парциального давления кислорода.

Значения показателя $1/m$ для молибдата кальция лежат в интервале от $-1/7$ до $-1/17$, что указывает на смешанную, но преимущественно электронную проводимость в интервале температур $850-950^\circ\text{C}$ и для MoO_3 от $-1/10$ до $-1/14$ в интервале температур $500-600^\circ\text{C}$. Увеличение парциального давления кислорода в исследуемых интервалах температур приводит к уменьшению электропроводности.

Природу ионных носителей, ответственных за перенос массы, определяли методом Тубандта при 720 и 765°C с контролем изменения массы брикетов в 2-х и 3-х секционных ячейках. Через ячейки



пропускали заряд до 150 Кулон. Обнаружено, что масса (+) брикета уменьшается, а (-) брикета увеличивается, что указывает на положительный знак носителей заряда. Поскольку известно, что в CaMoO_4 D^*_{Mo} на 2 порядка выше D^*_{Ca} , то можно полагать, что наблюдаемый катионный перенос осуществляется Mo и O кооперативно, вероятно ионами молибденила $[\text{MoO}_2^{2+}]$. Вероятный механизм электродных реакций следующий:



Выделение MoO_3 на границе $(-)\text{Pt}|\text{CaMoO}_4$ по РФА не наблюдали, поскольку при T эксперимента он полностью сублимировал. Фазовый состав прианодной области не менялся, поскольку CaO реагировал с Pt-электродом. Рассчитанные по закону Фарадея числа переноса иона MoO_2^{2+} , лежат в интервале от $0,1$ до $0,2$.

Авторы признательны А.Я.Нейману за постановку задачи работы и помощь в обсуждении её результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 11-03-01209-а. и при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.